

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2002 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

008021586

WPI Acc No: 1989-286698/198940

XRAM Acc No: C89-126878

Silica sol. contg. elongated amorphous silica particles - having specific size and shape properties and prepd. from silicic acid, calcium or magnesium salt and base

Patent Assignee: NISSAN CHEM IND LTD (NISC)

Inventor: ANDO M; KAGAMIMIYA T; KAWASHIMA M; TANIMOTO K; WATANABE Y;

KAGAMIMIYA T

Number of Countries: 018 Number of Patents: 015

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 335195	A	19891004	EP 89104743	A	19890316	198940 B
NO 8901124	A	19891009				198946
DK 8901283	A	19890917				198948
FI 8901243	A	19890917				199002
JP 1317115	A	19891221	JP 8952270	A	19890304	199006
CN 1036547	A	19891025				199032
US 5221497	A	19930622	US 89324446	A	19890316	199326
			US 91746634	A	19910819	
CA 1314457	C	19930316	CA 593983	A	19890316	199331
EP 335195	B1	19931215	EP 89104743	A	19890316	199350
DE 68911346	E	19940127	DE 611346	A	19890316	199405
			EP 89104743	A	19890316	
FI 91145	B	19940215	FI 891243	A	19890316	199410
ES 2047051	T3	19940216	EP 89104743	A	19890316	199411
NO 300125	B1	19970414	NO 891124	A	19890315	199722
JP 2803134	B2	19980924	JP 8952270	A	19890304	199843
KR 9614908	B1	19961021	KR 893263	A	19890316	199929

Priority Applications (No Type Date): JP 8862849 A 19880316

Cited Patents: A3...9145; No-SR.Pub; US 2680721; US 2900348

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 335195	A	E	27		
Designated States (Regional): BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE					
US 5221497	A		23	B01J-013/00	Div ex application US 89324446
EP 335195	B1	E	35	C01B-033/148	
Designated States (Regional): BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE					
DE 68911346	E			C01B-033/148	Based on patent EP 335195
FI 91145	B			C01B-033/14	Previous Publ. patent FI 8901243
ES 2047051	T3			C01B-033/148	Based on patent EP 335195
NO 300125	B1			C01B-033/14	Previous Publ. patent NO 8901124
JP 2803134	B2		21	C01B-033/148	Previous Publ. patent JP 1317115
CA 1314457	C			C01B-033/148	
KR 9614908	B1			C01B-033/148	

Abstract (Basic): EP 335195 A

Stable SiO₂ sol. contg. 0.5-30 wt.% SiO₂ contains amorphous SiO₂ particles of size (D₁) 40-500 m. micron (by dynamic light scattering), an elongation in one plane only and a thickness of 5-40 m. micron along the elongation. The ratio D₁/D₂ = 5-30 where 2 = 2720/S where S = specific area in sq. m/g.

Pref. the medium is water and the pH is 8.5-11 or 2-4, or the medium is an organic solvent.

USE/ADVANTAGE - In coating compsns. etc. Sol has excellent stability and good coating properties and can be efficiently mfd.

0/4

Abstract (Equivalent): EP 335195 B

A stable silica, sol having an SiO₂ concentration of from 0.5 to 30% by weight comprising a liquid medium and a plurality of colloidal particles of amorphous silica, each of said colloidal particles having an elongated shape, said shape characterised by a particle size (D₁) of 40 to 500nm as measured by dynamic light-scattering method and an

elongation in only one plane and a uniform thickness of 5 to 40nm along the elongation as observed by electronic microscope with a degree of elongation of from 5 to 30 in terms of size ratio $D1/D2$, wherein $D2$ represents a diameter calculated by equation $D2 = 2720/S$ in which S represents a specific surface area in m^2/g of said colloidal particles of amorphous silica.

Dwg.0/4

Abstract (Equivalent): US 5221497 A

Prepn. of stable alkaline aq. silica sol. with SiO_2 concn. 1-6 wt.%, particle size 40-300 microns, elongated shape of uniform thickness 5-20 microns and elongation 5-30 times thickness in one plane only comprises (1) mixing aq. water-sol. Ca or Mg salt with aq. colloid (particles below 3 micron) liq. active silicic acid contg. 1-6 wt.% SiO_2 at 2-50 deg.C., pH 2-4, at wt. ratio 1500-8500 ppm w.r.t. SiO_2 , and (2) mixing in alkali metal hydroxide or water-soluble organic base or its silicate at molar ratio SiO_2/M_2O , 20-200 at 60-150 degC. for 0.5-40 hrs..

The stable alkaline aq. silica sol. is pref. obtd. by contacting aq. Na waterglass having molar ratios $SiO_2.Na_2O$ from 1-4.5 and SiO_2 concn. 1-6 wt.%, with H type cation exchange resin. The aq. colloidal active silicic acid pref. has particles not above 3 micron and pH 4-5; and heating is pref. at 60-250 degC.. Stable silica sol. with SiO_2 from 1-30 wt.%, anions and water are pref. finally removed by ultrafiltration to anion concn. below 0.1 wt.%. Anion removal may also be by OH-type anion exchange resin and corresp. silica sol. with 0.5-2.5 wt.% may be prepd. from acidic sol. at pH 1-5 by using 0.15-1.00 wt.% of CaO and/or MgO and finally heating at 60-300 deg.C.. Particle sizes range from 40-500 microns with silica concn. in sol. from 1-40 wt.% are obtd..

USE/ADVANTAGE - Film coating compsns. for use in various fields, which do not crack or separate from ceramic fibres or form dusty surface as with spherical-shaped particles are provided.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2803134号

(45) 発行日 平成10年(1998) 9月24日

(24) 登録日 平成10年(1998) 7月17日

(51) Int.Cl.⁹

識別記号

F I

C 0 1 B 33/148

C 0 1 B 33/148

請求項の数 8 (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願平1-52270

(22) 出願日 平成1年(1989) 3月4日

(65) 公開番号 特開平1-317115

(43) 公開日 平成1年(1989) 12月21日

審査請求日 平成8年(1996) 2月7日

(31) 優先権主張番号 特願昭63-62849

(32) 優先日 昭63(1988) 3月18日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(73) 特許権者 989999999

日産化学工業株式会社

東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1

(72) 発明者 渡部 淑胤

千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化

学工業株式会社中央研究所内

(72) 発明者 安藤 幹夫

千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化

学工業株式会社中央研究所内

(72) 発明者 谷本 健二

千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化

学工業株式会社中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 専 経夫 (外1名)

審査官 八原 由美子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 細長い形状のシリカゾル及びその製造法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 動的光散乱法による測定粒子径 (D_1 μm) と窒素ガス吸着法による測定粒子径 (D_2 μm) の比 D_1/D_2 が5以上であって、この D_1 は40~500ミリミクロンであり、そして電子顕微鏡観察による5~40ミリミクロンの範囲内の様な太さで一平面内のみの伸長を有する細長い形状の非晶質コロイダルシリカ粒子が液状媒体中に分散されてなる SiO_2 濃度0.5~30重量%の安定なシリカゾル。

【請求項2】 下記 (a)、(b) 及び (c) の工程からなる、動的光散乱法による測定粒子径 (D_1 μm) と窒素ガス吸着法による測定粒子径 (D_2 μm) の比 D_1/D_2 が5以上であって、この D_1 は40~300ミリミクロンであり、そして電子顕微鏡観察による5~20ミリミクロンの範囲内の様な太さで一平面内のみの伸長を有する細長い形

2

状の非晶質コロイダルシリカ粒子からなる SiO_2 濃度1~6重量%の安定なアルカリ性水性シリカゾルの製造法;

(a) SiO_2 として1~6重量%を含有し、かつ、pHが2~4である活性珪酸のコロイド水溶液に、水溶性のカルシウム塩、マグネシウム塩又はこれらの混合物を含有する水溶液を、上記活性珪酸の SiO_2 に対して CaO 、 MgO 又はこの両者として重量比1500~8500ppmとなる量加えて混合する工程

(b) (a) 工程により得られた水溶液に、アルカリ金属酸化物、水溶性有機塩基又はそれらの水溶性珪酸塩を $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ (但し、 SiO_2 は上記活性珪酸に由来するシリカ分と上記珪酸塩のシリカ分の含量を、そして M は上記アルカリ金属原子又は有機塩基の分子を表わす。) モル比として20~200となるように加えて混合する工程

(c) (b) 工程によって得られた混合物を60~150

℃で0.5~40時間加熱する工程。

【請求項3】(a)工程に用いられる活性珪酸のコロイド水溶液が、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比1~4.5と SiO_2 濃度1~6重量%を有するナトリウム水ガラスの水溶液を水素型陽イオン交換樹脂と接触させることにより得られたものであること、 SiO_2 濃度1~6重量%と pH 2~4を有すること、そして3ミリミクロン以上の粒径のコロイダルシリカを含まないものであることを特徴とする請求項2に記載の安定なアルカリ性水性シリカゾルの製造法。

【請求項4】下記(a)、(b)及び(c)の工程からなる、動的光散乱法による測定粒子径(D_1 nm)と窒素ガス吸着法による測定粒子径(D_2 nm)の比 D_1/D_2 が5以上であって、この D_1 は40~300ミリミクロンであり、そして電子顕微鏡観察による5~20ミリミクロンの範囲内の様な太さで一平面内のみの伸長を有する細長い形状の非晶質コロイダルシリカ粒子からなる SiO_2 濃度1~6重量%の安定なアルカリ性水性シリカゾルの製造法；
(a) SiO_2 として1~6重量%を含有し、かつ、4を越え5以下の pH を有する活性珪酸のコロイド水溶液に、水溶性のカルシウム塩、マグネシウム塩又はこれらの混合物を含有する水溶液を、上記活性珪酸の SiO_2 に対して CaO 、 MgO 又はこの両者として重量比1500~8500ppmとなる量加えて混合する工程

(b) (a)工程により得られた水溶液に、アルカリ金属水酸化物、水溶性有機塩基又はそれらの水溶性珪酸塩を $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ (但し、 SiO_2 は上記活性珪酸に由来するシリカ分と上記珪酸塩のシリカ分の含量を、そしてMは上記アルカリ金属原子又は有機塩基の分子を表わす。)モル比として20~200となるように加えて混合する工程

(c) (b)工程によって得られた混合物を60~250℃で0.5~40時間加熱する工程。

【請求項5】(a)工程に用いられる活性珪酸のコロイド水溶液が、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比1~4.5と SiO_2 濃度1~6重量%を有するナトリウム水ガラスの水溶液を水素型陽イオン交換樹脂と接触させることにより得られたものであること、 SiO_2 濃度1~6重量%と4を越え5以下の pH を有すること、そして3ミリミクロン以上の粒径のコロイダルシリカを含まないものであることを特徴とする請求項4に記載の安定なアルカリ性水性シリカゾルの製造法。

【請求項6】請求項2~5のいずれか1項に記載の

(c)工程によって得られたシリカゾルから、このゾルに含まれている陰イオンと水とを、陰イオン濃度0.1重量%以下及び SiO_2 濃度2~30重量%となるまで除去することを特徴とする、動的光散乱法による測定粒子径(D_1 nm)と窒素ガス吸着法による測定粒子径(D_2 nm)の比 D_1/D_2 が5以上であって、この D_1 は40~300ミリミクロンであり、そして電子顕微鏡観察による5~20ミリミクロンの範囲内の様な太さで一平面内のみの伸長を有する細長い形状の非晶質コロイダルシリカ粒子からなるSi

O_2 濃度2~30重量%の安定なアルカリ性水性シリカゾルの製造法。

【請求項7】下記(a')、(b')及び(c')の工程からなる、動的光散乱法による測定粒子径(D_1 nm)と窒素ガス吸着法による測定粒子径(D_2 nm)との比 D_1/D_2 が5以上であって、この D_1 は40~500ミリミクロンであり、そして電子顕微鏡観察による5~40ミリミクロンの範囲内の様な太さで一平面内のみの伸長を有する細長い形状の非晶質コロイダルシリカ粒子からなる SiO_2 濃度0.5~25重量%の安定なアルカリ性水性シリカゾルの製造法；

(a') 平均粒子径3~30ミリミクロンのコロイダルシリカを SiO_2 として0.5~25重量%を含有し、かつ、 pH が1~5である酸性水性シリカゾルに、水溶性のカルシウム塩、マグネシウム塩又はこれらの混合物を含有する水溶液を、上記酸性ゾルの SiO_2 に対して CaO 、 MgO 又はこの両者として0.15~1.00重量%となる量加えて混合する工程、

(b') (a')工程により得られた液に、アルカリ金属水酸化物、水溶性有機塩基又はそれらの水溶性珪酸塩を $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ (但し、 SiO_2 は上記酸性ゾルに由来するシリカ分と上記珪酸塩のシリカ分の含量を、そしてMは上記アルカリ金属原子又は有機塩基の分子を表わす。)モル比として20~300となるように加えて混合する工程、

(c') (b')工程によって得られた混合物を60~300℃で0.5~40時間加熱することにより、この混合物中に、上記(a')工程に用いられたコロイダルシリカの粒径以上の太さを有する上記細長い形状のコロイダルシリカ粒子を生成させる工程。

【請求項8】請求項7に記載の(c')工程によって得られたシリカゾルから、このシリカゾルに含まれている陰イオンと水とを、陰イオン濃度0.1重量%以下及び SiO_2 濃度1~40重量%となるまで除去することを特徴とする、動的光散乱法による測定粒子径(D_1 nm)と窒素ガス吸着法による測定粒子径(D_2 nm)の比 D_1/D_2 が5以上であって、この D_1 は40~500ミリミクロンであり、そして電子顕微鏡観察による5~40ミリミクロンの範囲内の様な太さで一平面内のみの伸長を有する細長い形状の非晶質コロイダルシリカ粒子からなる SiO_2 濃度1~40重量%の安定なアルカリ性水性シリカゾルの製造法。

【発明の詳細な説明】

(産業上の利用分野)

本発明は、新規なるシリカゾル及びその製造方法に関する。更に特徴的に述べれば、この新規なシリカゾルは、そのコロイダルシリカ粒子の形状に特徴を有し、固体表面上で乾燥されると優れた被膜性を示し、塗料その他種々の分野に用いられる。

(従来の技術)

シリカゾルは一般に、低粘度の状態から高粘度の状態を経て終局的にゲル化する性質を有する。従って、同一

5

の SiO_2 含量であるならば、高粘度品よりも低粘度品の方が安定性が高いと評価される。また、シリカゾルは、それに含まれるコロイダルシリカ粒子の形状が真球に近い程、一層低い粘度を示す。この故に、従来より、球状のコロイダルシリカ粒子からなるゾルを効率よく製造するための改良に係わる提案は多いが、シリカゾル中に分散しているコロイダルシリカ粒子の形状を非球状にコントロールすることによりシリカゾルの性能を改良しようとする提案は見られない。

従来から見られているコロイダルシリカ粒子の形状としては、米国特許第2680721号明細書に添付された図面に、代表的な三つのタイプが示されている。その一つは、上記の如き球状のものであり、同図面第1図に示され、その二は、短径に対する長径の比がほぼ2~3の非球状のものであり同図面第2図下段に示されている。そしてその三は、同図面第3図下段に示されている不定形のものである。この3番目の不定形の粒子は、この米国特許第2680721号明細書に説明されているように、より小さいシリカ粒子が鎖状に連結することによって形成された3次元網目構造体からその鎖の切断によって生じた断片が粒子成長した結果生じたものであり、1個の粒子に着目すると、細長い形状を有するが、その伸長が同一平面内に存するように制御されてはいない。

上記米国特許第2680721号明細書は、球状のコロイダルシリカ粒子からなるシリカゾルをつくる方法として、径5ミリミクロン以上の球状シリカゾルに1個の塩基を加えて $\text{pH}7\sim10.5$ とし、電解質の不存在化に $160\sim300^\circ\text{C}$ で加熱する方法を開示している。

米国特許第2900348号明細書は、水ガラスの水溶液に酸を加えることによって生成させたゲルを水洗し、このゲルにアルカリを加えて $\text{pH}9\sim9.5$ とし、更に $95\sim100^\circ\text{C}$ で加熱することによるシリカゾルをつくる方法を開示している。この方法は所謂解膠法と呼ばれるものであって、この方法により得られたシリカゾルのコロイダルシリカ粒子は、上記2番目又は3番目のタイプの形状を有するものである。

(発明が解決しようとする課題)

粒子径4~150ミリミクロンの球状のコロイダルシリカからなるゾルは安定性が高く、種々な用途分野に用いられているが、この良好な分散性を与えている粒子の球形は、場合によっては、例えば、このシリカゾル含有組成物から形成された被膜にクラックを生じ易くさせたり、また、このシリカゾルとセラミックファイバーを含有する組成物を乾燥するときにも、コロイダルシリカ粒子の移行が起り、その乾燥物表面を粉立ち易い等の実用上の問題を生起させる。このような問題が起ると、シリカゾルに更に別の成分を加えて改良することが行われるが、充分な改良を達成することは容易でない。

上記通常の解膠法によって得られるシリカゾルは、その安定性が充分でなく、場合によっては、保存中にシリ

6

カの沈澱が生じることもある。そのコロイダルシリカ粒子は非球形であるが、上記球状のコロイダルシリカからなるシリカゾルを用いた場合に生じる問題をやはり生じさせる。

本発明は、コロイダルシリカ粒子の形状を改変することによって改良された性能を示す安定なシリカゾルを提供しようとするものであり、更に、この改良に係わるシリカゾルを効率よく製造する方法を提供しようとするものである。

(課題を解決するための手段)

本発明のシリカゾルは SiO_2 40重量%以下の濃度を有し、安定である。そしてこのゾルの液状媒体中に分散している非晶質コロイダルシリカ粒子の形状が、動的光散乱法による測定粒子径 D_1 として40~500ミリミクロンの大きさを有し、電子顕微鏡によって観察するとこの粒子は5~40ミリミクロンの範囲内の一様な太さで一平面内だけに長く伸長している形状を有し、そしてこの伸長度として窒素ガス吸着法(以下、BET法という。)によって測定されるこの粒子の比表面積 Sm^2/g の値から

$$D_2 = \frac{2720}{S}$$

の式によって与えられる換算粒子径 D_2 ミリミクロンと上記 D_1 ミリミクロンとの比 D_1/D_2 の値が5以上である細長い形状である点に特徴を有する。

この発明のゾルとして、そのコロイダルシリカ粒子の形状が、電子顕微鏡によって観察される粒子の太さが5~20ミリミクロンであって、動的光散乱法による粒子径が40~300ミリミクロンであり、そして D_1/D_2 が5以上である如きシリカゾルは、先ず、下記(a)、(b)及び(c)の工程;

(a) SiO_2 として1~6重量%含有し、かつ、 pH が2~5である活性珪酸のコロイド水溶液に、水溶性のカルシウム塩、マグネシウム塩又はこれらの混合物を含有する水溶液を、上記活性珪酸の SiO_2 に対して CaO 、 MgO 又はこの両者として重量比1500~8500ppmとなる量加えて混合する工程、

(b) (a)工程により得られた水溶液に、アルカリ金属水酸化物、水溶性有機塩基又はそれらの水溶性珪酸塩を $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ (但し、 SiO_2 は上記活性珪酸に由来するシリカ分と上記珪酸塩のシリカ分の含量を、そしてMは上記アルカリ金属原子又は有機塩基の分子を表わす。)モル比として20~200となるように加えて混合する工程、及び

(c) (b)工程によって得られた混合物を $60\sim250^\circ\text{C}$ で0.5~40時間加熱する工程を包含することを特徴とする製造方法によって効率よく得られる。

更に、本発明のゾルとして、そのコロイダルシリカ粒子の大きさが上記大ききからこれより大きいもの、すな

50

わち、電子顕微鏡によって観察される粒子の太さが5～40ミリミクロンであって、動的光散乱法による粒子径が40～500ミリミクロンであり、そして D_1/D_2 が5以上である如きシリカゾルは、先ず、下記(a')、(b')及び(c')の工程；

(a') 平均粒子径3～30ミリミクロンのコロイダルシリカを SiO_2 として0.5～25重量%を含有し、かつ、pHが1～5である酸性水性シリカゾルに、水溶性のカルシウム塩、マグネシウム塩又はこれらの混合物を含有する水溶液を、上記酸性ゾルの SiO_2 に対してCaO、MgO又はこの両者として0.15～1.00重量%となる量加えて混合する工程、

(b') (a')工程により得られた液に、アルカリ金属水酸化物、水溶性有機塩基又はそれらの水溶性珪酸塩を SiO_2/M_2O (但し、 SiO_2 は上記酸性シリカゾルに由来するシリカ分と上記珪酸塩のシリカ分の含量を、そしてMは上記アルカリ金属原子又は有機塩基の分子を表わす。)モル比として20～300となるように加えて混合する工程、

(c') (b')工程によって得られた混合物を60～300℃で0.5～40時間加熱する工程を包含する方法により、効率よく製造される。

本発明のゾルを構成するコロイダルシリカ粒子は、電子顕微鏡を用いた撮影写真によってその形状を見ることができる。このゾル中に存在する多数のコロイダルシリカ粒子は、形状が同一に限られてはいないが、共通して細長い形を有する。この多数のコロイダルシリカ粒子は、ほぼ真直なもの、屈曲しているもの、分枝を有するもの、環を有するものの4種類に大別されるが、それらの分率を正確な数字で表わすことは困難である。けれども写真によれば、屈曲しているものと分枝を有するものの分率が最も高く、これらのタイプのものが大半を占める。1個の粒子に着目すると、この粒子の一端から他端まで太さがほぼ一様である。このほぼ一様であることは、ゾルの製造条件に由来するものであり、そして太さもゾルの製造条件により変り、製造の経験則に従って定められる。一定の方法でつくられたゾル中の多数のコロイダルシリカ粒子は、この太さがほぼ一定している。本発明の製造方法によって得られるゾルのコロイダルシリカ粒子の太さは5～40ミリミクロンの範囲内にある。しかし、一定の方法で作られたゾル中の多数のコロイダルシリカ粒子の長さは一定していない。けれども写真によれば、長さは太さの3倍以上であり、通常、数倍～数十倍の長さを有する粒子が大半を占める。

本発明のゾルを構成する上記の如き細長い形状のコロイダルシリカ粒子は、更にもう一つ特徴を有している。それは、この細長い伸長が同一平面内に存するという点である。屈曲していても、また、分枝状であっても同一平面内の伸長を有するから、全ての粒子は形状が異なっているとしても重ならない限り、同一平面内に、これら粒子

の太さに相当する高さで積たえることができる。本発明のゾルのコロイダルシリカ粒子の電子顕微鏡による撮影写真では、通常、これら細長い形状のコロイダルシリカ粒子は重なっているために、1個の粒子の一端と他端とを見定め難く、従ってその粒子の長さを測定し難い。また、写真では、平面から垂直な方向にも、つまり、3次元方向の粒子の伸長が存するか否かも見定め難い。けれどもこの3次元方向の伸長が存在すると、シリカゾルは、3次元網目構造又はそれに近い構造の存在に特有の性質、例えば、著しく高い粘度乃至非流動性を示し、不安定であるが、本発明のゾルは安定な中粘度の液体である。従って、本発明のゾルを構成するコロイダルシリカ粒子は、3次元方向には伸長を有しないものである。本発明のゾルを構成するコロイダルシリカ粒子の形状の一特徴である同一平面内の伸長とは、純粋に数学的に厳密な同一平面内の伸長であるという意味ではない。むしろ、3次元網目構造又はそれに近い構造を有するシリカゾルが示す特性を示さないということによって意味付けられるものである。

このような本発明のゾルを構成するコロイダルシリカ粒子の大きさは、これを写真から推定される長さで表わすことは適切でなく、長さに対応する粒子の大きさとして測定できる動的光散乱法による測定値で表わすのが適切である。この動的光散乱法による測定値で表わすと、本発明のゾルを構成するコロイダルシリカ粒子の大きさは、40～500ミリミクロンである。この動的光散乱法による粒子径の測定法は、ジャーナル・オブ・ケミカル・フィジックス (Journal of Chemical Physics) 第57巻第11号 (1972年12月) 第4814頁に説明されており、例えば、市販の米国Coulter社製 N_4 と呼ばれる装置により容易に粒子径を測定することができる。通常、BET法によって測定された比表面積 $S_{m^2/g}$ から

$$D_2 = \frac{2720}{S}$$

の式によって与えられる粒径 D_2 μm は、細長い形状のコロイダルシリカ粒子の比表面積と同じ比表面積 $S_{m^2/g}$ を有する仮定の球状コロイダルシリカ粒子の直径を意味する。従って、上記動的光散乱法によって測定された粒子径 D_1 μm と上記 D_2 μm との比 D_1/D_2 は、細長い形状のコロイダルシリカ粒子の伸長度を意味し、本発明のシリカゾルはこの D_1/D_2 の値が5以上である。けれども、通常、本発明のゾルのコロイダルシリカ粒子は、上記比表面積 S として45～450 m^2/g 程度の値を有するから、上記の式によって D_2 の値として6～60 μm と算出される。

本発明のゾルのコロイダルシリカ粒子は、通常、この D_1/D_2 で表わされる伸長度として30以上の値を有する。

本発明のゾルを構成するコロイダルシリカ粒子は、このゾルの製造法に由来して若干量の、通常、ゾル中の SiO_2 に対して重量比1500～10000ppm程度のカルシウム若し

くはマグネシウムの酸化物又はこの両者を含有するが、実質的に非晶質のシリカからなる。場合によっては、このカルシウム若しくはマグネシウムの酸化物又はこの両者の他に、更にこれら以外の多価金属の酸化物を少量含有していてもよい。これらカルシウム酸化物、マグネシウム酸化物等とこれら以外の多価金属酸化物の合計量は、このゾル中の SiO_2 に対して重量比1500~15000ppm程度である。このカルシウム及びマグネシウム以外の多価金属としては、Sr、Ba、Zn、Sn、Pb、Cu、Fe、Ni、Co、Mn等のII価の金属、Al、Fe、Cr、Y、Ti等のIII価の金属、Ti、Zr、Sn等のIV価の金属等が例示される。

本発明のシリカゾルは、通常、40重量%以下、好ましくは5~30重量%の SiO_2 を含有する。このゾルの粘度は、ゾル中の SiO_2 の含有率が高い程高い値となるが、上記 SiO_2 30重量%以下では、室温で数cp~500cp程度である。そしてこのゾルは、安定性が極めて高く、保存中にシリカの沈澱が生ずることも、増粘が起ることもない。更にこのゾルは、媒体が水、有機溶媒、水溶性有機溶媒と水との溶液のいずれであってもよい。媒体が水である水性のゾル、媒体が有機溶媒であるオルガノゾルのいずれも、そのコロイダルシリカ粒子表面に存在するシラノール基によって活性であり、媒体の除去につれて終局的に不可逆的にゲルを成る。オルガノシリカゾルの媒体である有機溶媒としては、このコロイダルシリカ粒子の活性を阻害しないような通常のものでよく、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール類、エチレングリコール等多価アルコール類、ジメチルエーテル、エチレングリコールのモノメチルエーテル等エーテル類、トルエン、キシレン等炭化水素溶媒、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、その他等が挙げられる。

本発明のシリカゾルとして、そのコロイダルシリカ粒子の太さが5~20ミリミクロンであって、動的光散乱法による粒子径が40~300ミリミクロンであるものは、前記の如く、(a)、(b)及び(c)の各工程を経ることにより先ずアルカリ性の水性のシリカゾルとして得られる。この(a)工程に用いられる活性珪酸のコロイド水溶液は、珪酸及び粒子径3ミリミクロン未満の珪酸の重合体粒子が共存する液であり、公知の方法により容易に得られる。好ましい活性珪酸のコロイド水溶液は、水溶性珪酸塩、例えば、 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ (但し、Mはアルカリ金属原子を示す。)モル比が1~4.5程度の水ガラスの希釈水溶液を陽イオン交換処理することにより得られ、通常6重量%以下、好ましくは1~6重量%の SiO_2 を含有し、そしてpH5以下、好ましくは2~5であるものが用いられる。そしてこのpHは、上記水ガラス水溶液を陽イオン交換処理する際、その中の陽イオンの一部を残存させることによって、あるいは、その中の陽イオンの全部又は一部を除いた後、得られた活性珪酸のコロイド水溶液に少量のアルカリ金属水酸化物、水溶性有機塩基等

を加えることによって容易に調節することができる。この活性珪酸のコロイド水溶液は不安定であって、ゲル化し易い性質を有するので、このゲル化を促進する如き不純物をなるべく含有しないものが好ましく、また、調節直後のものが好ましい。更に好ましい活性珪酸のコロイド水溶液は、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比2~4程度の市販工業製品のナトリウム水ガラスの希釈水溶液を水素型陽イオン交換樹脂層を通過せしめることにより得られる。本発明の目的とするゾルが得られる限り、この活性珪酸のコロイド水溶液は、他の成分を含有していてもよく、そして微量の陽イオン、陰イオン等を含有していてもよい。

(a)工程において、この活性珪酸のコロイド水溶液には、水溶性のカルシウム塩、マグネシウム塩又はそれらの混合物が、好ましくはその水溶液として加えられる。この添加されるカルシウム塩、マグネシウム塩又はそれらの混合物の量としては、上記活性珪酸のコロイド水溶液中の SiO_2 に対し重量比1500~8500ppmとなる量である。また、この添加は、攪拌下に行うのがよく、混合温度及び時間には特に制限はなく、2~50℃で5~30分程度でよい。加えられるカルシウム塩及びマグネシウム塩の例としては、カルシウム又はマグネシウムの塩化物、硝酸塩、硫酸塩、スルファミン酸塩、蟻酸塩、酢酸塩等の無機酸塩及び有機酸塩が挙げられる。これらカルシウム塩とマグネシウム塩は混合して用いてもよい。加えられるこれら塩の水溶液の濃度としては、特に制限はなく、2~20重量%程度でよい。このカルシウム塩、マグネシウム塩等と共に、カルシウム及びマグネシウム以外の多価金属成分が上記活性珪酸のコロイド水溶液に含まれていると、更に好ましくゾルを製造できる。このカルシウム及びマグネシウム以外の多価金属の例としては、Sr、Ba、Zn、Sn、Al、Pb、Cu、Fe、Ni、Co、Mn、Cr、Y、Ti、Zr等のII価、III価又はIV価の金属が挙げられる。これら多価金属成分の量としては、(a)工程に加えられるカルシウム塩、マグネシウム塩等の量をCaO、MgO等の量に換算したとき、これらCaO、MgO等に対し多価金属酸化物として10~80重量%程度が好ましい。

上記水ガラスの希釈水溶液を陽イオン交換処理することによって得られた活性珪酸のコロイド水溶液に上記多価金属分が残留している場合には、この多価金属分は酸化物に換算して上記10~80重量%の一部として算入される。残部の多価金属分は上記多価金属の水溶性塩として、加えられるカルシウム塩、マグネシウム塩等と一緒に活性珪酸のコロイド水溶液に加えるのが好ましい。この多価金属塩の好ましい例としては、塩化物、硝酸塩、硫酸塩、スルファミン酸塩、蟻酸塩、酢酸塩等無機酸塩及び有機酸塩が挙げられる。また、亜鉛酸塩、錫酸塩、アルミン酸塩、鉛酸塩等、例えば、アルミン酸ナトリウム、錫酸ナトリウム等の塩も用いることができる。

加えられる上記カルシウム塩、マグネシウム塩、多価金属塩等は、活性珪酸のコロイド水溶液と均一に混合す

11

るのが好ましく、通常、水溶液として添加される。

(b) 工程では、上記(a)工程によって得られた水溶液に、アルカリ金属水酸化物、水溶性有機塩基又はそれらの水溶性珪酸塩が加えられる。この添加は、(a)工程の終了後なるべく早く、そして攪拌下に行うのが好ましい。また、この混合の温度及び時間には特に制限はなく、2~50℃で5~30分程度でよい。加えられるアルカリ金属水酸化物、水溶性有機塩基又はそれらの水溶性珪酸塩は、(a)工程によって得られた水溶液と均一に混合されるのが好ましく、直接又は水溶液として添加される。アルカリ金属水酸化物としては、例えば、ナトリウム、カリウム、リチウム等の水酸化物が挙げられる。有機塩基としては、例えば、テトラエタノールアンモニウム水酸化物、モノメチルトリエタノールアンモニウム水酸化物、テトラメチルアンモニウム水酸化物等第4級アンモニウム水酸化物類、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、N-(β-アミノメチル)エタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、モノプロパノールアミン、モルホリン等アミン類、その他塩基性窒素原子含有の有機化合物等が挙げられる。また、それらの水溶性珪酸塩としては、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、上記第4級アンモニウムの珪酸塩、上記アミンの珪酸塩等が例示される。また、アルカリ金属又は有機塩基のアルミン酸塩、錫酸塩、亜鉛酸塩、鉛酸塩等も用いることができる。これらアルカリ金属水酸化物、有機塩基、珪酸塩、金属酸塩等は混合して用いてもよい。

上記アルカリ金属水酸化物のアルカリ金属原子又は有機塩基の分子をMで表わせば、加えられるアルカリ金属水酸化物、有機塩基又はそれらの水溶性珪酸塩の量は、(a)工程に用いられた活性珪酸に由来するシリカ分及び上記珪酸塩のシリカ分の合計としてSiO₂1モルに対しM₂Oに換算して20~200モルとなる量、好ましくは60~100モルとなる量である。この添加によって液はpH7~10程度を示すに至る。

(c) 工程では、上記(b)工程によって得られた混合物が加熱される。この加熱は60~250℃で行なわれるが、(a)工程に用いられる活性珪酸のコロイド水溶液のpHが2~4のときは、この加熱温度は60~150℃の範囲が適当であり、そして(a)工程に用いられる活性珪酸のコロイド水溶液のpHが4を越え5以下であるときは、この加熱温度は更に高温まで、即ち、250℃まで許容される。加熱時間は0.5~40時間程度必要であり、また、この加熱は、上記混合物の攪拌下に行うのが好ましく、そしてなるべく水の蒸発の起らない条件下に行うのが好ましい。

この加熱によって、その液中には、5~20ミクロンの範囲内のほぼ一様な太さで一平面内のみの伸長を有し、かつ、動的光散乱法による粒子径が40~300ミクロンである細長い形状のシリカのコロイダル粒子が生

12

成する。従って、得られた液はゾルであるが、SiO₂濃度は、通常、1~6重量%程度であり、多量の陰イオンを含む。このゾルは、通常、更に濃縮されるが、SiO₂濃度10~30重量%の濃縮ゾル中に存在してはゾルの安定化の妨げとなる量又はそれ以上の陰イオンを、(c)工程で得られたゾルから除くのが好ましい。この除去の際には、ゾル中の水の一部と一緒に除去させるのが好ましい。水の一部がゾルから除かれると、ゾル中のSiO₂濃度が上昇するので、水の除去量としては、SiO₂濃度30重量%以下のゾルが得られる量とするのがよい。(c)工程によって得られたゾルから水と陰イオンと一緒に除去する方法としては、通常の微細多孔性膜、例えば、限外逆過膜を用いてこれらを除く方法が好ましい。上記陰イオンを除く別の方法としては、イオン交換樹脂によるイオン交換法等が挙げられる。上記安定化の妨げとなる量の陰イオンを除いた後ならば、蒸発法等によりゾルを濃縮させることもできる。(c)工程によって得られたゾル又はこの濃縮後のゾルは、適宜アルカリ添加によるpH調節を行ってもよい。

上記陰イオンと水が除かれたゾルは、SiO₂濃度10~30重量%であり、室温で数cp~500cp程度の粘度を有し、そしてpH8.5~11を示す。このゾル中には陰イオンがなお1000ppm以下、通常200~800ppm含まれるが極めて安定である。また、このゾルはSiO₂/H₂O(但し、Mは前記に同じ。)モル比20~200となる量のアルカリ金属イオン、有機塩基等が含まれ、更にカルシウム若しくはマグネシウム又はこれらと前記多価金属がそれらの酸化物に換算してSiO₂に対し1500~15000ppm程度含まれる。そしてこのゾルのコロイダルシリカ粒子は、上記(c)工程によって既に形成された形状と大きさを保ち、上記ゾル中に存在するCaO、MgO又はこれらと多価金属酸化物を含有している。これら化学分析は通常の方法により容易に行うことができる。このコロイダルシリカ粒子の動的光散乱法粒子径は、市販の装置によって容易に測定され、40~300ミクロンである。

上記本発明の方法によって得られたゾルは、水の除去によって終局的に不可逆的にゲルに変る。このゾルはアルカリ性の水性ゾルであるが、これを陽イオン交換処理すれば、酸性の水性シリカゾルが得られ、これに別のアルカリを加えることにより上記とは別のアルカリ性の水性シリカゾルを得ることができる。この酸性の水性シリカゾルとしてはpH2~4のものが好ましい。また、これら酸性の水性ゾルから、陽に帯電したコロイダルシリカ粒子からなる水性ゾルを、通常の方法により得ることができる。更に、これら水性ゾルから、その媒体の水を通常の方法、例えば、蒸留置換法等により有機溶媒によって置換することにより、オルガノゾルが得られる。これら酸性の水性ゾル、陽に帯電した粒子からなる水性ゾル、オルガノゾルのいずれも、そのコロイダルシリカ粒子は既に(c)工程において形成された形状を保持し、

媒体の除去によって終局的に不可逆的にゲルに変る。

アルカリ性の水性シリカゾル、酸性の水性シリカゾル、陽に帯電したシリカゾルの各種別毎に、同種の本発明によるゾルと従来のゾルとの混合によって安定なゾルを得ることができる。オルガノゾルについても、溶媒間に相溶性があって、溶媒によるコロイダルシリカの凝集が起らなければ、本発明によるゾルと従来のゾルとの混合によって安定なゾルを得ることができる。

本発明のゾルは、更に別の方法によっても得ることができる。この第2の方法によれば、コロイダルシリカ粒子の太さが5~40ミリミクロンであって、動的光散乱法による粒子径が40~500ミリミクロンであるものが得られる。この第2の方法は前記の如く(a')、(b')及び(c')の工程からなり、太さの大きい粒子の製造に有利である。

(a')工程に用いられる平均粒子径3~30ミリミクロン、SiO₂含有率0.5~25重量%、かつ、pH1~5である酸性水性シリカゾルは、従来から知られている任意の方法、例えば、前記米国特許第268071号、同第2900348号等の明細書に記載の方法で造られたものでよく、動的光散乱法による測定粒子径D₁とBET法による測定比表面積から算出される粒子径D₂との比D₁/D₂の値が5未満のものであれば、そのコロイダルシリカ粒子の形状は球状でも非球状でもよい。けれども、生成粒子の太さをその伸長に沿って一様ならしめるには球状のコロイダルシリカ粒子のゾルを用いるのが好ましい。

この第2の方法の(a')、(b')及び(c')工程には、前記(a)、(b)及び(c)の工程と同様の操作が用いられる。けれども、(a')工程では、CaO、MgO又はこの両者の添加量は、コロイダルシリカのSiO₂に対し1.00重量%にまで高めることができ、(b')工程では、アルカリ金属水酸化物、水溶性有機塩基又はそれらの水溶性珪酸塩の添加量をSiO₂/M₂Oモル比として300まで減少させることができ、そして(c')工程では、加熱温度を300℃にまで高めることができる。

この(a')、(b')及び(c')工程を経ることにより得られたゾルを、前記と同様にして濃縮することにより、陰イオン濃度0.1重量%以下であってSiO₂濃度1~40重量%の安定なアルカリ性水性シリカゾルを得ることができる。また、前記と同様にして酸性ゾル、陽に帯電したシリカゾル、オルガノゾル、混合ゾル等も得ることができる。

(作 用)

本発明のゾルのコロイダルシリカ粒子が細長くて、しかもその太さが5~40ミリミクロンの範囲内にあり、そして一様な太さで一平面内のみに上記D₁/D₂の値で5以上の伸長を有し、そして動的光散乱法による測定粒子径が40~500ミリミクロンであるという細長い形状は、本発明のゾルの製造法によるものである。このコロイダルシリカ粒子の生成機構の完全解明は困難であるが、下記

のように考えられる。

まず、(a)工程において活性珪酸のコロイド水溶液にカルシウム若しくはマグネシウムの水溶性塩又はこれらの混合物を加えると、カルシウムイオン、マグネシウムイオン等が活性珪酸の粒子に捕捉される。次いで、

(b)工程においてアルカリ金属水酸化物、有機塩基、これらの珪酸塩等を加えると、カルシウムイオン、マグネシウムイオン等を捕捉した活性珪酸の粒子の一部は数珠つなぎに凝集し、その結果任意方向に屈曲した細長い糸状凝集体粒子が生成する。この糸状の凝集体粒子は、一平面内のみに伸長していなくてもよいし、また、部分的に三次元網目構造を形成していてもよい。そして、

(c)工程において加熱されると、活性珪酸粒子の重合が起り、上記長い糸状の粒子には切断が、そして上記三次元構造には破壊が起って、或る長さ、おそらく10~100ミリミクロン程度の長さの断片が生成すると共に、この断片及び長さが短い粒子上では既に捕捉されていたカルシウムイオン、マグネシウムイオン等が作用して、この断片及び短かい糸状粒子の伸長が一平面内のみに存するように固定させる。(c)工程による加熱の継続は、液中の溶解珪酸及び断片糸の溶離し易い部分から溶離した溶解珪酸が逐次断片糸の表面に析出して断片糸の太さを増大せしめる。この一連のプロセスの結果、(c)工程終了後の液中に、5~20ミリミクロンの範囲内のほぼ一様な太さで一平面内のみに伸長を有し、長さ15~200ミリミクロン程度の細長い形状のコロイダルシリカ粒子が生成する。

本発明の(a')、(b')及び(c')の工程からなる上記第2の製造方法によるときも、上記活性珪酸の微粒子に代って、粒径3~30ミリミクロンのコロイダルシリカ粒子が同様に作用するものと考えられる。

(a)工程に用いられる活性珪酸のコロイド水溶液に、(b)工程に用いられるアルカリ金属水酸化物、有機塩基又はそれらの水溶性珪酸塩の水溶液を加えてから、(a)工程に用いられるカルシウム塩、マグネシウム塩又はこれらの混合物の水溶液を加えると、急激にゲル生成が起り、通常の攪拌手段によっては均一に分散させることすら困難となり、また、その生成ゲルを加熱しても本発明の上記形状のコロイダルシリカ粒子を生成させることができない。

(a)工程において、用いられる活性珪酸のコロイド水溶液のSiO₂濃度が1重量%以下では、濃縮の際多量の水の除去を要し効率的でない。また、この活性珪酸のコロイド水溶液のSiO₂濃度が6重量%を超えると、この液は安定性が著しく低下し、一定品質のゾルの生産を困難ならしめる。従って、このSiO₂濃度は1~6重量%が好ましいが、かかる濃度の活性珪酸のコロイド水溶液のうちでも、更にそのpHが2~5であるものが好ましい。このpHが5以上では活性珪酸の水溶液の安定性が著しく低下し、また、(c)工程を経て得られたゾルのコロイダ

15

ルシリカ粒子は、上記細長い形状を有しない。このpHは2以下でもよいが、酸の添加を要すのみならず、不要な陰イオン量が増大し好ましくない。

(a) 工程において、この活性珪酸のコロイド水溶液にカルシウム塩、マグネシウム塩又はそれらの混合物をその水溶液として加えると、均一な混合を容易に達成できる。この均一な混合は、加えられたカルシウムイオン、マグネシウムイオン等の珪酸による均一な捕捉を容易ならしめるのに重要である。

(a) 工程に用いられる活性珪酸のコロイド水溶液として、水溶性珪酸塩の水溶液を陽イオン交換処理することにより得られるものは、溶解又は遊離の陽イオンを液中に殆ど含有しない。これに用いられる水溶性珪酸塩としては、安価にかつ容易に入手できる水ガラスが好ましい。ハロゲン化珪素、アルコキシシラン等を加水分解することにより得られたシリカをアルカリに溶解することによって得られる水溶性珪酸塩は、不純物、特に多価金属の含有率が低いが高価である。これに対し、一般に工業製品の水ガラスには、通常、シリカ分に対し酸化物換算で数千ppm以下の多価金属が含まれている。この水ガラス水溶液を陽イオン交換処理しても、上記多価金属分の全量を除去することができない。従って、得られた活性珪酸のコロイド水溶液には、通常、約5000ppm以下の量の多価金属酸化物が残留するが、液中活性珪酸又はその重合体微粒子中にシリカとの化学結合又は吸着によって捕捉されているために、液中には溶解又は遊離の陽イオンとしては存在しない。この残留多価金属成分は、

(a) 工程においてカルシウム塩、マグネシウム塩等に併用される多価金属成分の一部として算入され、カルシウム塩、マグネシウム塩等と一緒に添加される場合の多価金属塩と同様に作用する。

(a) 工程に加えられるカルシウム塩、マグネシウム塩又はこれらの混合物の量が、活性珪酸のSiO₂に対しCaO、MgO又はその両者として重量比1500ppm以下では、最終の生成コロイダルシリカ粒子の形状は球状又はまゆ状となり、反対に8500ppm以上にも多いと、(c) 工程を経ても本発明による特殊形状のコロイダルシリカ粒子を生成させることができない。従ってこの1500~8500ppm量のCaO、MgO又はこの両者によって前記の如き方向性を有する細長く伸びた粒子が生成すると考えられる。そして、このカルシウム塩、マグネシウム塩等に併用される前記多価金属成分は、その種類によってコロイダルシリカ粒子の生成を促進したり、或いは抑制する作用をするが、その量がCaO、MgO又はその両者に対し酸化物換算約80重量%以上にも多いと、活性珪酸のコロイド水溶液にゲル化を起させる。

上記(a) 工程におけるカルシウム塩、マグネシウム塩等の添加混合後は、その生成液に、該液中の活性珪酸の粒子に変化を生じさせないようになるべく早く、

(b) 工程によるアルカリ金属水酸化物、有機塩基又は

16

それらの珪酸塩が加えられる。これらアルカリ性物質の添加も、均一な混合を容易ならしめるように、好ましくは攪拌下に、直接又は5~30重量%程度の水溶液として添加される。

(b) 工程におけるこれらアルカリ性物質の添加量が前記SiO₂/M₂Oモル比として20以下では、(c) 工程による加熱によつては粒子の成長が起らず、反対にこのモル比が200以上では、(c) 工程によつて加熱しても粒子成長が起らずにゲル状物が生成する。従つて、SiO₂/M₂Oモル比20~200、好ましくは60~100となるように上記アルカリ性物質を加えると共に、(c) 工程における加熱によつて本発明の目的とする大きさや形状を有するコロイダルシリカ粒子を生成させることができる。そして、(b) 工程による上記アルカリ性物質の添加は、攪拌が容易に行えるようになるべく低温、好ましくは室温で行うのがよい。

(c) 工程における加熱温度が、60℃以下では本発明の目的とするコロイダルシリカ粒子に成長させることができず、60℃以上での加熱が必要であるが、(a) 工程に用いられる活性珪酸のコロイド水溶液のpHが2~4のときは、加熱温度が150℃を越えるとゲルが生じ易い。また、(a) 工程に用いられる活性珪酸のコロイド水溶液のpHが4を越え5以下のときは、この(c) 工程での加熱温度が150℃を越えてもよいが、250℃以上にも高いとやはりゲルが生じ易い。加熱時間は、一定粒子径を意図すれば、60℃以上の高い温度における程短時間でよく、反対に加熱温度が低ければ長時間を要す。従つて、(c) 工程における加熱は、60~250℃で0.5~40時間程度行うのが好ましい。(c) 工程終了後は、得られたゾルは冷却される。そしてこのゾルは所望に応じ水で希釈することもできる。

工業製品としてのゾルには安定性は欠かせ得ない性質であり、そして通常、SiO₂として10~30重量%の濃度が望まれる。この濃度において、アルカリ性の安定なゾルを得るにはゾル中に存在していてもよい陰イオンの濃度は、通常1000ppm以下である。カルシウム、マグネシウム、その他多価金属のイオンはコロイダルシリカ粒子中に捕捉されているから、ゾルの水媒体中にはゾルの安定化を妨げる程の量で溶存していることはない。上記SiO₂濃度10~30重量%の安定なアルカリ性の水性ゾルを得るには、SiO₂/M₂O (Mは、前記に同じ。)モル比として20~200程度のアルカリ陽イオンをゾル中に含有させる必要がある。このアルカリ陽イオンによつて、ゾルは通常pH8.5~11を示す。(c) 工程によるゾルから陰イオンを除去するのに微細多孔性膜を用いると、陽イオンの除去も一緒に起るので、ゾル中に残存するアルカリ陽イオンの不足が起る場合がある。このようなときは、ゾルの安定化に必要な量の前記アルカリ金属水酸化物、有機塩基等を更にゾル中に補給しながら濃縮することによつて或は濃縮後に補給することによつて、安定なゾルが

得られる。限外濾過膜等微細多孔性膜を用いる方法では、ゾル中のコロイダルシリカ粒子は膜を通過しないから、陰イオンと共に水が流出することによってゾルは同時に濃縮される。この濃縮されたゾルは、任意に水で希釈することもできる。

本発明による第2の製造方法においては、(a')工程に用いられる酸性ゾルのSiO₂濃度が0.5重量%以下では、(c')工程後に濃縮する際、多量の水の除去を要し効率的でない。また、このSiO₂濃度が25重量%以上にも高いと、加えられるCa塩、Mg塩等の量が多くなり、これら塩が加えられたゾルはゲル化を起し易く好ましくない。この(a')工程に用いられる酸性ゾルのpHが1以下及び5以上のときは、いずれもゾルの安定性が乏しくなり、(c')工程により得られたゾルのコロイダルシリカ粒子は前記細長い形状を有しない。この(a')工程に用いられる酸性ゾルの粒子径が30ミリミクロン以上でも、(c')工程で得られたゾルのコロイダルシリカ粒子はやはり前記細長い形状を有しない。3ミリミクロン未満の粒径のシリカゾルも用い得るが、前記(a)、(b)及び(c)工程からなる製造法による方がはるかに効率的であるから、通常(a')工程には3ミリミクロン未満の粒径の酸性シリカゾルは用いられない。

(a')工程におけるカルシウム塩、マグネシウム塩等の添加量は、(a)工程におけるそれらの添加量よりも増大させ得るが、SiO₂分に対し1.00重量%以上になるとやはり(c')工程によっては前記細長い形状のコロイダルシリカが得られない。(b')工程におけるアルカリ性物質の添加量は、(b)工程におけるそれらの添加量よりも減少させることができるがSiO₂/M₂Oモル比で300以上になるとやはり(c')工程においてゲル状物が生成し易い。(c')工程における加熱温度は、(c)工程における加熱温度よりもかなり高温まで許容されるが、300℃以上ではゲル化が起り易く、また、製造工程の効率をさげ高めることもない。加熱時間は、やはり、一定粒径を意図すれば加熱温度が高い程短時間でよく、60~300℃では0.5~40時間の加熱によって前記細長い形状のコロイダルシリカ粒子を効率よく生成させることができる。

この(a')、(b')及び(c')工程からなる第2の製造方法によるシリカゾルも、高いSiO₂濃度においてはこのゾル中に存在する陰イオン量が1000ppm以上にも高いとゾルの安定性を低下させる。また、アルカリ性の水性ゾルとしてはSiO₂/M₂Oモル比として20~300となる量のアルカリ性陽イオンの存在が安定化のために必要であり、特にシリカゾルを濃縮する際には、これらゾル中の陰イオン量と陽イオン量とを上記安定化に必要な範囲に維持することが重要である。この安定性が保持される限り、ゾルの濃縮は、(a)、(b)及び(c)工程の後に行われる濃縮方法と同じ方法で行うことができる。

(実施例)

実施例1

市販のJIS3号ナトリウム水ガラス(SiO₂/Na₂Oモル比3.22、SiO₂含有率28.5重量%)に水を加えて、SiO₂濃度3.6重量%の珪酸ナトリウム水溶液を得た。別途用意された商品名アンバーライト120Bの陽イオン交換樹脂充填のカラムに、上記珪酸ナトリウム水溶液を通すことにより、SiO₂濃度3.56重量%、pH2.81、電導度731μS/cmの活性珪酸のコロイド水溶液を得た。この液には、Al₂O₃とFe₂O₃が合計75ppm残留していた。

上記活性珪酸のコロイド水溶液2000gをガラス製容器に投入し、次いで10重量%の塩化カルシウム水溶液8.0gを攪拌下に室温で添加し、30分の後更に10重量%の水酸化ナトリウム水溶液12.0gを攪拌下に室温で添加した。得られた混合液は、pH7.6を示し、SiO₂/Na₂Oモル比80である。

次いで、上記混合液をステンレス製オートクレーブに仕込み、130℃で攪拌下6時間加熱した後冷却して内容物を取り出した。得られた液はシリカゾルであり、SiO₂3.52重量%を含有し、SiO₂/Na₂O滴定法モル比101及びpH9.64であり、CaOはSiO₂に対し重量比5400ppm含まれ、遊離のカルシウムイオンは検出されなかった。

次いで、上記シリカゾルを限外濾過装置により濃縮したところ、SiO₂濃度21重量%の濃縮シリカゾルが得られた。この濃縮ゾルは、分析の結果溶解又は遊離のカルシウムイオンを含まず、比重1.136、pH9.24、粘度125cp(20℃)、SiO₂/Na₂O滴定法モル比126、CaO含有率0.113重量%、塩素イオン含有率0.019重量%、硫酸イオン含有率0.0020重量%、電導度2080μS/cmであった。このゾルのコロイダルシリカ粒子は、電子顕微鏡写真から観察すると、細長い粒子であり、太さは12ミリミクロンであった。そしてこのゾルは、動的光散乱法によるコロイダルシリカ粒子径が84.6ミリミクロンであった。また、BE T法から算出するとこのコロイダルシリカ粒子径は12ミリミクロンであった。添付の図面第1図にこのゾルのコロイダルシリカ粒子の20万倍の電子顕微鏡による撮影写真を示す。

この濃縮シリカゾルを密閉下60℃で保存したところ、1ヶ月後にも変質が認められなかった。

このゾルをガラス板上に塗布し、乾燥したところ、従来のゾルを用いた場合よりも良好な被膜が形成された。この被膜は水に接触しても、水に溶解しなかった。

実施例2

実施例1の活性珪酸のコロイド水溶液(SiO₂3.56%、pH2.81)2000gをガラス製容器に採り、これに10重量%塩化カルシウム水溶液8.0gを攪拌しながら添加し、次いで10重量%水酸化ナトリウム水溶液12.0gを攪拌しながら添加することにより、SiO₂/Na₂Oモル比80及びpH7.62の混合液を得た。

この混合液を2.5ℓのステンレス製オートクレーブ容

器に仕込み、これを130℃で24時間加熱した。得られたシリカゾルは、 SiO_2 3.52重量%を含み、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 滴定法モル比101であり、 CaO は SiO_2 に対して重量比5400ppm含まれていた。このゾルのpHは9.81であった。

このゾルを限外濾過装置によりシリカ濃度15.2重量%まで濃縮した。得られたゾルは比重1.092、pH9.36、粘度225cp、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 滴定法モル比185、 CaO 820ppm、 Cl 233ppm、 SO_4 24ppm、電導度1620 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、BET法粒子径14.5 μm 、動的光散乱法粒子径167 μm であった。このゾルは60℃1ヶ月安定であった。

実施例3

実施例1の活性珪酸のコロイド水溶液 (SiO_2 3.56%、pH2.81) 2000gをガラス製容器に採り、これに10重量%塩化カルシウム水溶液8.0gを攪拌しながら添加し、次いで10重量%水酸化ナトリウム水溶液13.5gを攪拌しながら添加することにより、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 法モル比70及びpH7.84の混合液を得た。

この混合液を2.5ℓのステンレス製オートクレーブ容器に仕込み、これを100℃で6時間加熱した。得られたシリカゾルは、 SiO_2 3.52重量%、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 滴定法モル比88.0であり、 CaO は SiO_2 に対して5400ppm含まれていた。ゾルのpHは9.55であった。

このゾルを限外濾過装置によりシリカ濃度20.6重量%まで濃縮した。得られたゾルは比重1.133、pH9.21、粘度45cp、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 滴定法モル比100、 CaO 1110ppm、 Cl 265ppm、 SO_4 35ppm、電導度2790 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、BET法粒子径8.8 μm 、動的光散乱法粒子径51.8 μm であった。このゾルは60℃1ヶ月安定であった。

実施例4

実施例1の市販のナトリウム水ガラスの水溶液を陽イオン交換処理することにより、 SiO_2 3.66重量%及びpH2.82の活性珪酸のコロイド水溶液を得た。この活性珪酸のコロイド水溶液2000gをガラス製容器に採り、これに塩酸酸性の9.52重量%塩化亜鉛水溶液1.08gを攪拌しながら添加し、次いで10重量%硝酸カルシウム水溶液12.0gを攪拌しながら添加し、次に10重量%水酸化ナトリウム水溶液13.7gを攪拌しながら添加することにより、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 法モル比70及びpH7.82の混合液を得た。

この混合液を2.5ℓのステンレス製オートクレーブ容器に仕込み130℃で6時間加熱した。得られたシリカゾルは、 SiO_2 3.61重量%を含み、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 滴定法モル比88.0であり、 SiO_2 に対して重量比 CaO 5600ppmと ZnO 890ppmを含有していた。ゾルのpHは9.72であった。

このゾルを限外濾過装置によりシリカ濃度21.8重量%まで濃縮した。得られたゾルは比重1.142、pH9.37、粘度79cp、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 滴定法モル比123、 CaO 1220ppm、 ZnO 195ppm、 Cl 30ppm、 NO_3 345ppm、 SO_4 24ppmを含有し、電導度2,400 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、BET法粒子径11.0 μm 、動的光散乱法粒子径62.6 μm であった。このゾルは、60℃で1ヶ月安定であった。

実施例5

実施例1の市販のナトリウム水ガラスの水溶液を陽イオン交換処理することにより、 SiO_2 3.74重量%及びpH2.85の活性珪酸のコロイド水溶液を得た。この活性珪酸のコロイド水溶液2000gをガラス製容器に採り、これに10重量%塩化マグネシウム水溶液7.6gを攪拌しながら添加し、次いで10重量%水酸化カリウム水溶液17.5gを攪拌しながら添加することにより、 $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ 法モル比80及びpH7.39の混合液を得た。

10 この混合液を2.5ℓのステンレス製のオートクレーブ容器に仕込み120℃で6時間加熱した。得られたシリカゾルは、 SiO_2 3.69重量%、 $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ 滴定法モル比101であり、 MgO は SiO_2 に対して重量比4390ppm含まれていた。ゾルのpHは8.47であった。

このゾル1564gに10重量%水酸化カリウム水溶液4.5gを攪拌しながら添加し、pHを9.53とした。

20 このゾルを限外濾過装置により、シリカ濃度16.2重量%まで濃縮した。得られたゾルは比重1.100、pH9.20、粘度69cp、 $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ 滴定法モル比143であり、 MgO 710ppm、 Cl 301ppm、 SO_4 59ppmを含有し、電導度3070 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、BET法粒子径11.1 μm 、動的光散乱法粒子径は85.5 μm であった。このゾルは、60℃1ヶ月安定であった。

実施例6

実施例5の活性珪酸のコロイド水溶液 (SiO_2 3.74重量%、pH2.85) 2000gをガラス製容器に採り、これに10重量%塩化マグネシウム水溶液4.8gを攪拌しながら添加し、次いでモノエタノールアミン2.44gを攪拌しながら添加し、 $\text{SiO}_2/\text{モノエタノールアミン}$ モル比31及びpH7.62の混合液を得た。

30 この混合液を2.5ℓのステンレス製オートクレーブ容器に仕込み130℃で6時間加熱した。得られたシリカゾルは、 SiO_2 3.73重量%、モノエタノールアミン0.122重量%、 $\text{SiO}_2/\text{モノエタノールアミン}$ 滴定法モル比36.5であり、 MgO は SiO_2 に対して重量比2820ppmであり、pHは9.00であった。

このゾル1917gにモノエタノールアミン1.0gを攪拌しながら添加しpHを9.50とした。

40 このゾルを限外濾過装置によりシリカ濃度14.8重量%まで濃縮した。得られたゾルは比重1.091、pH9.19、粘度33cp、モノエタノールアミン含有率0.362重量%、 $\text{SiO}_2/\text{モノエタノールアミン}$ 滴定法モル比47であり、 MgO 含有率417ppm、電導度1670 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、BET法粒子径10.6 μm 、動的光散乱法粒子径は27.5 μm であった。室温で6ヶ月以上安定であった。

実施例7

50 市販のJIS3号ナトリウム水ガラス (SiO_2 29.2重量%、 Na_2O 9.47重量%、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比3.18) をシリカ濃度2.90重量%に水で希釈し、陽イオン交換樹脂を充填したカラムを通して SiO_2 濃度2.90重量%及びpH2.85の活性珪酸のコロイド水溶液を得た。残留の Al_2O_3 と Fe_2O_3 の合計

21

は26ppmであった。上記活性珪酸のコロイド水溶液2000gをガラス製容器に採り、これに10重量%硝酸カルシウム水溶液9.0gを攪拌しながら添加し、次いで10重量%水酸化ナトリウム水溶液9.66gを攪拌しながら添加し、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比80とした。pHは7.56であった。この混合液を2.5ℓのステンレス製オートクレーブ容器に仕込み130℃で6時間加熱した。得られたシリカゾルは、 SiO_2 2.87重量%、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 滴定法モル比113であり、 CaO は SiO_2 に対して重量比5300ppm含まれ、ゾルのpHは9.67であった。

このゾルを限外濾過装置により SiO_2 濃度16.0重量%まで濃縮した。得られたゾルは比重1.098、pH9.32、粘度70cp、 SiO_2 16.0重量%、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 滴定法モル比108、 CaO 850ppm、 Cl 30ppm、 NO_3 313ppm、 SO_4 22ppm、電導度17.45 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、BET法粒子径10.9 μm 、動的光散乱法粒子径は69.3 μm であった。このゾルは60℃1ヶ月安定であった。

実施例8

実施例1で得られたシリカ濃度21.0重量%のシリカゾルを純水でシリカ濃度16重量%に希釈し、陽イオン交換樹脂を充填したカラムに通してシリカ濃度15.7重量%の珪酸シリカゾルを得た。

得られたゾルは比重1.092、pH2.20、粘度13cp、 SiO_2 15.7重量%、 Na_2O 190ppm、 CaO 185ppm、 Cl 144ppm、 SO_4 16ppm、電導度3,030 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、BET法粒子径12.0 μm 、動的光散乱法粒子径は84.6 μm であった。このゾルは室温3ヶ月以上安定であった。

実施例9

実施例8で得られた酸性シリカゾル800gを回転式減圧濃縮器に採り、この器内を真空度650~720Torr、液温20~40℃に保ちながら、これに無水メタノール12,020gを14時間かけて加えると共に水を共沸留去することによりゾル中の水分をメタノールで置換した。

得られたメタノールシリカゾルは、比重0.876、粘度14.5cpであり、 SiO_2 含有率14.3重量%、 H_2O 含有率1.0重量%であった。このゾルは室温3ヶ月以上安定であった。

比較例1

実施例1の活性珪酸のコロイド水溶液(SiO_2 3.56重量%、pH2.81)2000gをガラス製容器に採り、これに10重量%水酸化ナトリウム水溶液12.0gを攪拌しながら添加し、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比80とした。pHは7.8であった。

この混合液を2.5ℓのステンレス製オートクレーブ容器に仕込み130℃で6時間加熱した。得られたゾルは、 SiO_2 3.54重量%、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 滴定法モル比107及びpH10.07であった。このゾルを限外濾過装置にて SiO_2 濃度21.9重量%まで濃縮した。得られたゾルは、比重1.144、pH9.69、粘度4.3cp、 SiO_2 21.9重量%、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 滴定法モル比126、電導度2140 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、BET法粒子径11.0 μm 、動的光散乱法粒子径は26.8 μm であった。このゾルの電子顕

22

微鏡による撮影写真を第2図に示したが、そのコロイダルシリカ粒子の形状は球形である。

比較例2

実施例1に記載のナトリウム水ガラスに水を加えて濃度5.0重量%に希釈し、得られたこの水溶液1500gをガラス製容器に採り、これに10%硫酸水溶液380gを攪拌しながら添加し、pH4.54とした。

生成したシリカのウェットゲルを分別し、これに純水4000gを注いで洗浄した。得られたウェットゲルを純水に分散させることにより、 SiO_2 濃度4.0重量%の分散液1800gを得た。これに10重量%水酸化ナトリウム水溶液12.0gを加え、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比80とした。pHは9.0であった。

この分散液を2.5ℓのステンレス製オートクレーブ容器に仕込み、次いで130℃で6時間加熱した。得られたゾルは、 SiO_2 3.97重量%、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 滴定法モル比87及びpH10.46であった。

このゾルを限外濾過装置でシリカ濃度21.2重量%まで濃縮した。得られたゾルは、比重1.138、pH9.98、粘度40cp、 SiO_2 21.2重量%、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 滴定法モル比98、電導度2520 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、BET法粒子径9.9 μm 、動的光散乱法粒子径91.2 μm であった。このゾルは、第3図の電子顕微鏡による撮影写真に示されたように、そのコロイダルシリカ粒子は非球形であるが、細長い形状を有していない。

比較例3

実施例1の活性珪酸のコロイド水溶液(SiO_2 3.56重量%、pH2.81)2000gをガラス製容器に採り、これに10重量%塩化カルシウム水溶液8.0gを攪拌しながら添加し、次いで10重量%水酸化ナトリウム水溶液12.0gを攪拌しながら添加し $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比80とした。pHは7.62であった。 CaO は SiO_2 に対して重量比5400ppmであった。

この混合液を2.5ℓのステンレス製オートクレーブ容器に仕込み、次いで160℃で6時間加熱した。結果は、容器内にゲル状物質が生成し、流動性を示さなかった。

比較例4

実施例1の活性珪酸のコロイド水溶液(SiO_2 3.56重量%、pH2.81)2000gをガラス製容器に採り、これに10重量%塩化カルシウム水溶液8.0gを攪拌しながら添加し、次いで10重量%水酸化ナトリウム水溶液3.8gを攪拌しながら添加し $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比250とした。pHは6.54であった。 CaO は SiO_2 に対して重量比5400ppmであった。

この混合液を2.5ℓのステンレス製オートクレーブ容器に仕込み、次いで130℃で6時間加熱した。結果は、容器内にゲル状物質が生成し、流動性を示さなかった。

比較例5

実施例1の活性珪酸のコロイド水溶液(SiO_2 3.56重量%、pH2.81)2000gをガラス製容器に採り、これに10重量%塩化カルシウム水溶液16.0gを攪拌しながら添加し、次いで10重量%水酸化ナトリウム水溶液12.0gを攪拌しながら添加し $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比80とした。pHは7.48

23

であった。CaOはSiO₂に対して重量比10800ppmであった。

この混合液は上記の操作において、水酸化ナトリウム水溶液添加開始時より20分後、粘度が増加し流動性が低下した。この流動性の低下したペースト状物質を2.5ℓのステンレス製オートクレーブ容器に仕込み、次いで130℃で6時間加熱した。結果は、容器内にゲル状物質が生成し、流動性を示さなかった。

実施例10

実施例1で得られたSiO₂濃度21重量%のアルカリ性の水性シリカゾル100gと、比較例1で得られたSiO₂濃度21.9重量%のアルカリ性の水性シリカゾル100gとを混合し、得られた混合物を密閉下室温に放置したが、6ヶ月以上安定であった。

実施例11

市販のJIS3号ナトリウム水ガラス（SiO₂/Na₂Oモル比3.22、SiO₂含有率28.5重量%）に純水を加えて、SiO₂濃度3.3重量%の珪酸ナトリウム水溶液を得た。別途用意された商品名アンバーライト120Bの陽イオン交換樹脂充填のカラムに、上記珪酸ナトリウム水溶液を通すことにより、SiO₂濃度3.2重量%、pH9.21、電導度667μS/cmの活性珪酸のコロイド水溶液を得た。この液には、Al₂O₃とFe₂O₃が合計67ppm残留していた。上記活性珪酸のコロイド水溶液2000gをガラス製容器に投入し、次いで、10重量%の水酸化ナトリウム水溶液1.1gを攪拌下に室温で添加し、10分間攪拌を続けた。活性珪酸のコロイド水溶液は、pH4.15であった。次いで10重量%の硝酸カルシウム水溶液12.1gを攪拌下に室温で添加し、10分後更に10重量%水酸化ナトリウム水溶液13.1gを攪拌下に室温で添加した。得られた混合液は、SiO₂3.18重量%、pH8.08を示し、SiO₂/Na₂Oモル比60、CaO 206ppmである。上記混合液を内容量2.5ℓのステンレス製オートクレーブ容器に仕込み、130℃で6時間加熱処理を行なった。得られたシリカゾルは、電子顕微鏡観察により、コロイダルシリカ粒子が細長い形状を有することが判った。太さは、約10nmμであり、長さは60~200nmμであった。又、動的光散乱法によるコロイダルシリカの粒子径は74.9nmμであった。又、BET法により算出したこのコロイダルシリカの粒子径は、12.6nmμであった。このゾルはSiO₂3.18重量%を含有し、SiO₂/Na₂O滴定法モル比93、pH9.90であり、ゲルの存在は認められなかった。次いで上記細長い形状のシリカゾル薄液を限外濾過装置により室温下で濃縮して、SiO₂濃度20.5重量%の濃縮シリカゾルを得た。得られたゾルは、比重1.132、pH9.59、粘度46.5cp、SiO₂/Na₂O滴定法モル比107、CaO0.13重量%、Cl 58ppm、SO₄ 39ppm、NO₃ 489ppm含有し、電導度は2610μS/cmであった。濃縮によっても、シリカゾルの形状には変化は認められなかった。この濃縮シリカゾルを密閉下60℃で保存したところ、1ヶ月後でも安定であった。このゾルをガラス板上に塗布し乾燥したところ、従来のゾル

24

を用いた場合よりも良好な被膜が形成された。

実施例12

実施例11に用いられたものと同じ活性珪酸のコロイド水溶液（SiO₂3.2重量%、pH2.91、電導度667μS/cm）2000gをガラス製容器に投入し、次いで10重量%の水酸化ナトリウム水溶液1.2gを攪拌下に室温で添加し、10分間攪拌を続けた。活性珪酸のコロイド水溶液は、pH4.30であった。次いで10重量%の硝酸カルシウム水溶液11.7gを攪拌下に室温で添加し、10分後更に10重量%水酸化ナトリウム水溶液13.0gを攪拌下に室温で添加した。得られた混合液は、SiO₂3.18重量%、pH8.14を示し、SiO₂/Na₂Oモル比60、CaO 200ppmである。上記混合液を内容量2.5ℓのステンレス製オートクレーブ容器に仕込み、170℃で1時間加熱処理を行なった。得られたシリカゾルは、電子顕微鏡観察により、コロイダルシリカ粒子が細長い形状を有することが判った。太さは、約12nmμで、長さは60~300nmμであった。又、動的光散乱法によるコロイダルシリカの粒子径は、117nmμであった。又、BET法により算出したこのコロイダルシリカの粒子径は14nmμであった。このゾルはSiO₂3.18重量%を含有し、SiO₂/Na₂O滴定法モル比103及びpH10.31であり、ゲルの存在は認められなかった。次いで上記細長い形状のシリカゾル薄液を限外濾過装置により室温下で濃縮して、SiO₂10.0重量%の濃縮シリカゾルを得た。得られたゾルは、比重1.061、pH10.06、粘度25cp、SiO₂/Na₂O滴定法モル比109、CaO0.07重量%、Cl 30ppm、SO₄ 19ppm、NO₃ 260ppm含有し、電導度は、1420μS/cmであった。濃縮によっても、シリカゾルの形状には変化は認められなかった。この濃縮シリカゾルを密閉下60℃で保存したところ、1ヶ月後でも安定であった。このゾルをガラス板上に塗布し乾燥したところ、従来のゾルを用いた場合よりも良好な被膜が形成された。

実施例13

実施例11に用いられたものと同じ活性珪酸のコロイド水溶液（SiO₂3.2重量%、pH2.91、電導度667μS/cm）に純水を加えて、SiO₂濃度1.6重量%、pH2.90、電導度670μS/cmの活性珪酸薄液を調製した。この活性珪酸薄液2000gをガラス製容器に投入し、次いで10重量%の水酸化ナトリウム水溶液1.0gを攪拌下に室温で添加し、10分間攪拌を続けた。活性珪酸のコロイド水溶液は、pH4.10であった。次いで10重量%の硝酸カルシウム水溶液8.8gを攪拌下に室温で添加し、10分後更に10重量%水酸化ナトリウム水溶液7.89gを攪拌下に室温で添加した。得られた混合液は、SiO₂1.59重量%、pH7.84を示し、SiO₂/Na₂Oモル比60、CaO 150ppmである。上記混合液を内容量2.5ℓのステンレス製オートクレーブ容器に仕込み、130℃で6時間加熱処理を行なった。得られたシリカゾルは、電子顕微鏡観察により、コロイダルシリカ粒子が細長い形状を有することが判った。太さは、約10nmμで、長さは60~250nmμであった。又、動的光散乱法によるコロイ

25

ゲルシリカの粒子径は、89.8 μ mであった。又、BET法により算出したこのコロイダルシリカの粒子径は12.8 μ mであった。このゾルはSiO₂1.59重量%を有し、SiO₂/Na₂O滴定法モル比95及びpH9.47であり、ゲルの存在は認められなかった。次いで上記細長い形状のシリカゾル薄液を限外濾過装置により室温下で濃縮して、SiO₂10.1重量%の濃縮シリカゾルを得た。得られたゾルは、比重1.061、pH9.16、粘度32cp、SiO₂/Na₂O滴定法モル比110、CaO 0.08重量%、Cl⁻ 27ppm、NO₃⁻ 290ppm、SO₄²⁻ 12ppm含有し、電導度は、1200 μ S/cmであった。濃縮によっても、シリカゾルの形状には変化は認められなかった。この濃縮シリカゾルを密閉下60℃で保存したところ、1ヶ月後でも安定であった。このゾルをガラス板上に塗布し乾燥したところ、従来のゾルを用いた場合よりも良好な被膜が形成された。

比較例6

実施例11に記載のものと同じ活性珪酸のコロイド水溶液(SiO₂3.2重量%、pH2.91、電導度667 μ S/cm)に純水を加えて、SiO₂濃度2.0重量%、pH2.90、電導度820 μ S/cmの活性珪酸薄液を調製した。この活性珪酸薄液2000gをガラス製容器に投入し、次いで10重量%の水酸化ナトリウム水溶液1.0gを攪拌下に室温で添加し、10分間攪拌を続けた。活性珪酸のコロイド水溶液のpHは4.32であった。次いで10重量%の硝酸カルシウム水溶液30gを攪拌下に室温で添加し、10分後更に10重量%水酸化ナトリウム水溶液7.89gを攪拌下に室温で添加した。得られた混合液は、SiO₂1.98重量%、pH7.42を示し、SiO₂/Na₂Oモル比60、CaO 500ppmである。上記混合液を内容量2.5ℓのステンレス製オートクレーブ容器に仕込み、130℃で6時間加熱処理を行なった。結果は容器内にゲル状物質が生成し、流動性を示さなかった。

実施例14

市販のアルカリ性水性ゾル(Seares法による粒子径5ミリミクロン、SiO₂濃度20重量%、比重1.129、pH9.4、粘度4cp)を水素型陽イオン交換樹脂で処理することにより得られた酸性シリカゾルに純水を加えて、SiO₂濃度3.2重量%、pH3.27の酸性シリカゾルを調製した。この酸性シリカゾル2000gを内容量3ℓのガラス製容器に投入し、次いで10重量%の硝酸カルシウム水溶液12.9gを攪拌下に添加し、室温下で10分間攪拌した。更に10重量%の水酸化ナトリウム水溶液14.2gを攪拌下に室温で添加し、10分間攪拌を続けた。得られた混合液は、SiO₂3.16重量%、pH9.3を示し、SiO₂/Na₂Oモル比60、CaO 215ppmである。次に上記混合液を内容量2.5ℓのステンレス製オートクレーブ容器に仕込み、130℃で6時間加熱処理を行なった。得られたシリカゾルは、電子顕微鏡観察により、コロイダルシリカ粒子が細長い形状を有することが判った。太さは約10 μ mで、長さは50~300 μ mであった。又、動的光散乱法によるコロイダルシリカの粒子径は、65 μ mであった。又、BET法により算出したこのコロ

26

イダルシリカの粒子径は12.3 μ mであった。添付の図面第4図に、このゾルのコロイダルシリカ粒子の20万倍の電子顕微鏡による撮影写真を示す。このゾルはSiO₂3.16重量%を含有し、SiO₂/Na₂O滴定法モル比78及びpH9.6であり、ゲルの存在は認められなかった。次いで上記細長い形状のシリカゾル薄液を限外濾過装置により室温下で濃縮して、SiO₂濃度16重量%の濃縮シリカゾルを得た。得られたゾルは、比重1.100、pH9.54、粘度72cp、SiO₂/Na₂O滴定法モル比90.7、CaO 0.11重量%、Cl⁻ 2.8ppm、SO₄²⁻ 34ppm、NO₃⁻ 273ppm含有し、電導度は2010 μ S/cmであった。濃縮によっても、シリカゾルの形状には変化は認められなかった。この濃縮シリカゾルを密閉下60℃で保存したところ、1ヶ月後でも安定であった。このゾルをガラス板上に塗布し乾燥したところ、従来のゾルを用いた場合よりも良好な被膜が形成された。

実施例15

球状コロイダルシリカからなる市販の酸性水性ゾル(BET法による粒子径12ミリミクロン、SiO₂20重量%、比重1.129、pH2.9、粘度2cp)に純水を加えて、SiO₂濃度3.2重量%、pH3.65の酸性シリカゾル薄液を調製した。この酸性シリカゾル薄液2000gを内容量3ℓのガラス製容器に投入し、次いで10重量%の硝酸カルシウム水溶液11.7gを攪拌下に添加し、室温下で10分間攪拌した。更に10重量%の水酸化ナトリウム水溶液14.2gを攪拌下に室温で添加し、10分間攪拌を続けた。得られた混合液は、SiO₂3.16重量%、pH10.47を示し、SiO₂/Na₂Oモル比60、CaO 200ppmである。次に上記混合液を内容量2.5ℓのステンレス製オートクレーブ容器に仕込み、130℃で6時間加熱処理を行なった。得られたシリカゾルは、電子顕微鏡観察により、コロイダルシリカ粒子が細長い形状を有することが判った。太さは15 μ mで、長さは50~300 μ mであった。又、動的光散乱法によるコロイダルシリカの粒子径は146 μ mであった。又、BET法により算出したこのコロイダルシリカの粒子径は14.7 μ mであった。このゾルはSiO₂3.16重量%を含有し、SiO₂/Na₂O滴定法モル比70、pH10.18であり、ゲルの存在は認められなかった。次いで上記細長い形状のシリカゾル薄液を限外濾過装置により室温下で濃縮して、SiO₂濃度10.2重量%の濃縮シリカゾルを得た。得られたゾルは、比重1.063、pH9.98、粘度42cp、SiO₂/Na₂O滴定法モル比89、CaO 0.07重量%、Cl⁻ 3ppm、SO₄²⁻ 34ppm、NO₃⁻ 273ppm、電導度は1900 μ S/cmであった。濃縮によってもシリカゾルの形状には変化は認められなかった。この濃縮シリカゾルを密閉下60℃で保存したところ、1ヶ月後でも安定であった。このゾルをガラス板上に塗布し乾燥したところ、従来のゾルを用いた場合よりも良好な被膜が形成された。

実施例16

球状コロイダルシリカからなる市販のアルカリ性水性ゾル(BET法による粒子径8ミリミクロン、SiO₂30重量%、pH9.9、比重1.21、粘度5cp)を水素型陽イオン交換

27

樹脂で処理することにより得られた酸性水性シリカゾルに純水を加えて、 SiO_2 濃度3.6重量%、 pH 3.52の酸性水性シリカゾル薄液を調製した。この酸性シリカゾル薄液2000gを内容量3ℓのガラス製容器に投入し、次いで10重量%の塩化マグネシウム水溶液9.0gを攪拌下に添加し、室温下で10分間攪拌した。更に10重量%の水酸化ナトリウム水溶液13.7gを攪拌下に室温で添加し、10分間攪拌を続けた。得られた混合液は、 SiO_2 3.57重量%、 pH 9.83を示し、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比70、 MgO 190ppmである。次に上記混合液を内容量3ℓのステンレス製オートクレーブ容器に仕込み、140℃で10時間加熱処理を行った。得られたシリカゾルは、電子顕微鏡観察により、コロイダルシリカ粒子が細長い形状を有することが判った。太さは約11 μm で、長さは40~250 μm であった。又、動的光散乱法によるコロイダルシリカの粒子径は、88 μm であった。又、BET法により算出したこのコロイダルシリカの粒子径は12.9 μm であった。このゾルは SiO_2 3.57重量%を含有し、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 滴定法モル比81、 pH 9.83であり、ゲルの存在は認められなかった。次いで上記細長い形状のシリカゾル薄液を限外濾過装置により室温下で濃縮して、 SiO_2 濃度15.6重量%の濃縮シリカゾルを得た。得られたゾルは、比重1.098、 pH 9.70、粘度83cp、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 滴定法モル比103、 MgO 823ppm、 Cl 171ppm、 SO_4 22ppm、 NO_3 4ppm含有し、電導度は2095 $\mu\text{S}/\text{cm}$ であった。濃縮によってもシリカゾルの形状には変化は認められなかった。この濃縮シリカゾルを密閉下60℃で保存したところ、1ヶ月後でも安定であった。このゾルをガラス板上に塗布し乾燥したところ、従来のゾルを用いた場合よりも良好な被膜が形成された。

実施例17

実施例14で用いられたものと同じ市販のアルカリ性水性ゾルを水素型陽イオン交換樹脂で処理することにより得られた酸性水性シリカゾルに純水を加えて、 SiO_2 濃度3.2重量%、 pH 3.27の酸性シリカゾル薄液を調製した。この酸性シリカゾル薄液2000gを内容量3ℓのガラス製容器に投入し、次いで10重量%塩化カルシウム水溶液4.0gを攪拌下に添加し、室温下で10分間攪拌し続けた。更にモノエタノールアミン2.44gを攪拌下に室温で添加し、10分間攪拌を続けた。得られた混合液は、 SiO_2 3.19重量%、 pH 9.35を示し、 $\text{SiO}_2/\text{モノエタノールアミン}$ モル比27、 CaO 100ppmである。次に上記混合液を内容量3ℓのステンレス製オートクレーブ容器に仕込み、これを135℃で10時間加熱処理を行った。得られたシリカゾルは、電子顕微鏡観察により、コロイダルシリカ粒子が細長い形状を有することが判った。太さは10~15 μm で、長さは50~200 μm であった。又、動的光散乱法によるコロイダルシリカの粒子径は、54.0 μm であった。又、BET法により算出したこのコロイダルシリカの粒子径は10.3 μm であった。このゾルは SiO_2 3.19重量%を含有し、 $\text{SiO}_2/\text{モノエタノールアミン}$ 滴定法モル比36及び pH 9.45であ

28

り、ゲルの存在は認められなかった。次いで上記細長い形状のシリカゾル薄液を限外濾過装置により室温下で濃縮して、 SiO_2 濃度15.2重量%の濃縮シリカゾルを得た。得られたゾルは、比重1.098、 pH 9.21、粘度8cp、 $\text{SiO}_2/\text{モノエタノールアミン}$ 滴定法モル比47、 CaO 470ppm、 Cl 3ppm、 SO_4 35ppm、 NO_3 290ppm含有し、電導度は1300 $\mu\text{S}/\text{cm}$ であった。濃縮によっても、シリカゾルの形状には変化は認められなかった。この濃縮シリカゾルを密閉下60℃で保存したところ、1ヶ月後でも安定であった。このゾルをガラス板上に塗布し乾燥したところ、従来のゾルを用いた場合よりも良好な被膜が形成された。

実施例18

実施例15で用いられたものと同じ市販の酸性水性シリカゾルに純水を加えて、 SiO_2 濃度10重量%、 pH 3.1の酸性シリカゾル希釈液を調製した。この酸性シリカゾル希釈液2000gを内容量3ℓのガラス製容器に投入し、次いで10重量%の硝酸カルシウム23.4gを攪拌下に添加し、室温下で10分間攪拌し続けた。更に10重量%の水酸化ナトリウム水溶液26.2gを攪拌下に室温で添加し、10分間攪拌を続けた。得られた混合液は、 SiO_2 9.76重量%、 pH 9.79を示し、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比100、 CaO 400ppmである。次に上記混合液を内容量2.5ℓのステンレス製オートクレーブ容器に仕込み、200℃で6時間加熱処理を行った。得られたシリカゾルは、電子顕微鏡観察により、コロイダルシリカ粒子が細長い形状を有することが判った。太さは約20 μm で、長さは100~400 μm であった。又、動的光散乱法によるコロイダルシリカの粒子径は、203 μm であった。又、BET法により算出したこのコロイダルシリカの粒子径は26.4 μm であった。このゾルは SiO_2 9.76重量%を含有し、比重1.061、 pH 10.22、粘度12cp、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 滴定法モル比117、 CaO 400ppm、 Cl 3ppm、 SO_4 7ppm、 NO_3 880ppm含有し、電導度は2170 $\mu\text{S}/\text{cm}$ であり、ゲルの存在は認められなかった。この濃縮シリカゾルを密閉下60℃で保存したところ、1ヶ月後でも安定であった。このゾルをガラス板上に塗布し乾燥したところ、従来のゾルを用いた場合よりも良好な被膜が形成された。

実施例7

球状のコロイダルシリカからなる市販の酸性水性シリカゾル（平均粒子径40ミリミクロン、 SiO_2 20重量%、比重1.120、 pH 3.0、粘度2cp）に水を加えて、 SiO_2 濃度3.2重量%、 pH 3.1の酸性シリカゾル薄液を調製した。この酸性シリカゾル薄液2000gを内容量3ℓのガラス製容器に投入し、次いで10重量%の硝酸カルシウム水溶液10.5gを攪拌下に添加し、室温下で10分間攪拌した。更に10重量%水酸化ナトリウム水溶液12.2gを攪拌下に室温で添加し、10分間攪拌を続けた。得られた混合液は、 SiO_2 3.16重量%、 pH 9.3を示し、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比70、 CaO 180ppmである。次に上記混合液を内容量2.5ℓのステンレス製オートクレーブ容器に仕込み、130℃で6時間加熱処

理を行なった。得られたシリカゾルは電子顕微鏡観察の結果、コロイダルシリカ粒子の形状は、球状粒子が接続した形状であり、一様な太さの伸長を有していなかった。

比較例8

実施例14で用いられたものと同じ市販の酸性水性シリカゾルを限外濾過法により濃縮したシリカゾル（BET法による粒子径12ミクロン、 SiO_2 30重量%、比重1.1208、pH2.9、粘度2.5cp）2000gを内容量3ℓのガラス製容器に投入し、次いで10重量%の硝酸カルシウム水溶液87.9gを攪拌下に添加し、室温で10分攪拌した。更に10重量%水酸化ナトリウム水溶液80gを攪拌下に室温で添加し、10分間攪拌を続けた。得られた混合液は、 SiO_2 27.7重量%、pH9.85を示し、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比100、Ca01500ppmである。次に上記混合液を内容量2.5ℓのステンレス製オートクレーブ容器に仕込み、130℃で6時間加熱処理を行なった。結果は、容器内にゲル状物が生成し、流動性を示さなかった。

（発明の効果）

本発明のゾルは、従来のシリカゾルに比べ、種々の用途において改良をもたらす。組成物をつくるために従来のシリカゾルに加えられた成分は、本発明のシリカゾルに対しても加えることができ、得られた新規な組成物は、従来の組成物よりも増粘乃至ゲル化性が高い。混用される成分の例としては、前記の如く従来から知られている球状シリカゾル、解膠法による非球状シリカゾル、アルカリ金属シリケート、アルキルシリケートの加水分解液、アルミナゾル、その他の金属酸化物ゾル、水溶性樹脂、樹脂エマルジョン、増粘剤、消泡剤、界面活性剤、耐火物粉末、金属粉末、ベントナイト、顔料、カップリング剤等が挙げられている。

従来から用いられている種々の塗料成分と共に本発明のシリカゾルを配合することにより、無機塗料、耐熱塗料、防食塗料、無機-有機複合塗料等を調製することができる。本発明のシリカゾルを含有する塗料から形成された乾燥塗膜にはピンホールが少なく、クラックも殆ど見られない。この塗膜は、又、平滑性を有し、衝撃力を吸収し易い柔らかさがあり、基材との密着性、保水性、帯電防止性のいずれも良好である。本発明のシリカゾルを含有する無機塗料から形成された焼成塗膜は良好な耐熱性を示す。

本発明のシリカゾルに種々の接着剤成分を配合することにより、無機接着剤、耐熱接着剤、無機-有機複合接着剤等を調製することができる。

本発明のシリカゾルを含有するこれら塗料、接着剤等は、種々の基材、例えば、ガラス、セラミックス、金属、プラスチック、木材、繊維、紙等の表面に適用することができる。

本発明のシリカゾルは、通常のガラス繊維、セラミック繊維、その他の無機繊維等のフェルト状物に含浸させ

ることができる。また、これらの短繊維と本発明のシリカゾルとを混合することもできる。そして、この本発明のシリカゾルが含浸されたフェルト状物を乾燥すると、強度の高いフェルト状物が得られる。また、上記短繊維と本発明のシリカゾルの混合物をシート状、マット状、その他の形状に成形した後乾燥すると、やはり強度の高いシート、マット、成形品等が得られる。これら得られたフェルト状物、シート、マット、成形品等の表面には、従来のシリカゾルを同様に用いたときに見られる表面の粉立ちが現出しない。従って、これら無機繊維等に共通に結合剤として用いられた本発明のシリカゾルのコロイダルシリカ粒子は、乾燥の際に内部からこれら無機繊維成形体の表面への移行が殆ど起らないことを示している。これら乾燥された成形品は、改良品として耐熱性断熱材、その他の用途に提供される。

本発明のシリカゾルは、多孔質組織を有する基材の表面処理剤として用いることもできる。例えば、コンクリート、モルタル、セメント、石膏、粘土等の硬化物表面に適用すると、このシリカゾルはその表面から内部へ含浸し、乾燥の後には改良された表面層が得られる。天然及び合成の繊維、それらの繊維製品、紙、木材等へも表面処理剤として用いることができる。その他鑄物の封孔処理剤としても用いられる。

本発明のシリカゾルと耐火物粉末を含有するスラリーから金属鑄造用の鑄型をつくることができる。このスラリーは、乾燥によるゲル化速度が速いので鑄型の生産能力を高め、又、焼成の際に鑄型に生じるクラックの発生率を低下させる。

本発明のシリカゾルを有機樹脂エマルジョン、樹脂溶液等に混合した後、分散媒を除去すると、樹脂中にシリカを含有する樹脂組成物が得られる。この樹脂組成物は、高強度、耐汚染性、高い表面硬度、親水性等の好ましい性質を有するから、上記混合物又は樹脂組成物から改良された繊維、フィルム、成形品等が得られる。重合性のモノマー中に本発明のシリカゾルのコロイダルシリカ粒子を分散させてからこのモノマーを重合させることによって、好ましい樹脂組成物、繊維、フィルム、成形品等が得られる。

触媒担体成分、吸着剤成分、成形用耐火物成分等本発明のシリカゾルを加えてからそれぞれ成形すると、やはり好ましい触媒担体、吸着剤、耐火物等が得られる。

本発明のシリカゾルは、更に、増粘剤、ゲル化剤等としても用いられる。例えば、ペースト状或いは可塑状で酸類が用いられる用途には、りん酸、磷酸、醋酸、クロム酸等に本発明のシリカゾルを加えることによってペースト状又は可塑状の酸が調製される。電池の電解液の希硫酸に本発明のシリカゾルを加えると、非流動性のゲルに変じ、電池が横転しても電解液の流出は防止される。軟弱地盤を強化させるために、この地盤中に注入されるゲル化性の液状注入剤、即ちグラウト剤組成物も、本発

31

明のシリカゾルに塩類等ゲル化剤を加えることにより改良されたグラウト剤が得られ、地盤の強化、耐流水性等と向上をもたらす。

本発明のシリカゾルは、高い安定性を示し、その媒体の除去によって終局的に不可逆的にゲルに変る性質を有するが、このゾルを構成するコロイダルシリカ粒子は前記の如き細長い形状を有するので、このゾルがゲル化する際に、或いは硬化後には、このゾルに由来する独特の性質を示す。上記用途の他にも種々の用途に有用であることは容易に理解されよう。

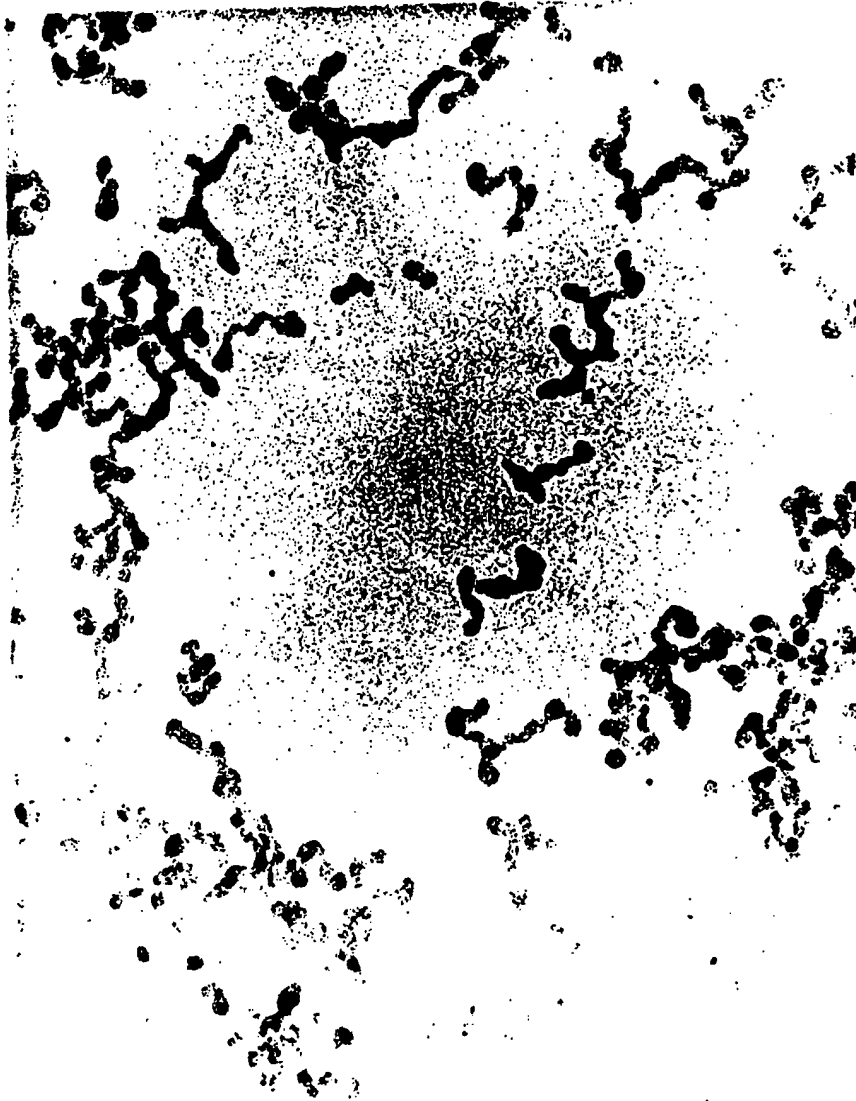
32

【図面の簡単な説明】

第1図は、実施例1で得られた濃縮ゾルのコロイダルシリカの粒子構造を示す20万倍の透過型電子顕微鏡写真である。第2図は、比較例1で得られた濃縮ゾルのコロイダルシリカの粒子構造を示す20万倍の透過型電子顕微鏡写真であり、第3図は、比較例2で得られた濃縮ゾルのコロイダルシリカの粒子構造を示す20万倍の透過型電子顕微鏡写真である。第4図は、実施例14で得られた濃縮前の本発明のゾルのコロイダルシリカの粒子構造を示す

10 20万倍の電子顕微鏡写真である。

【第1図】



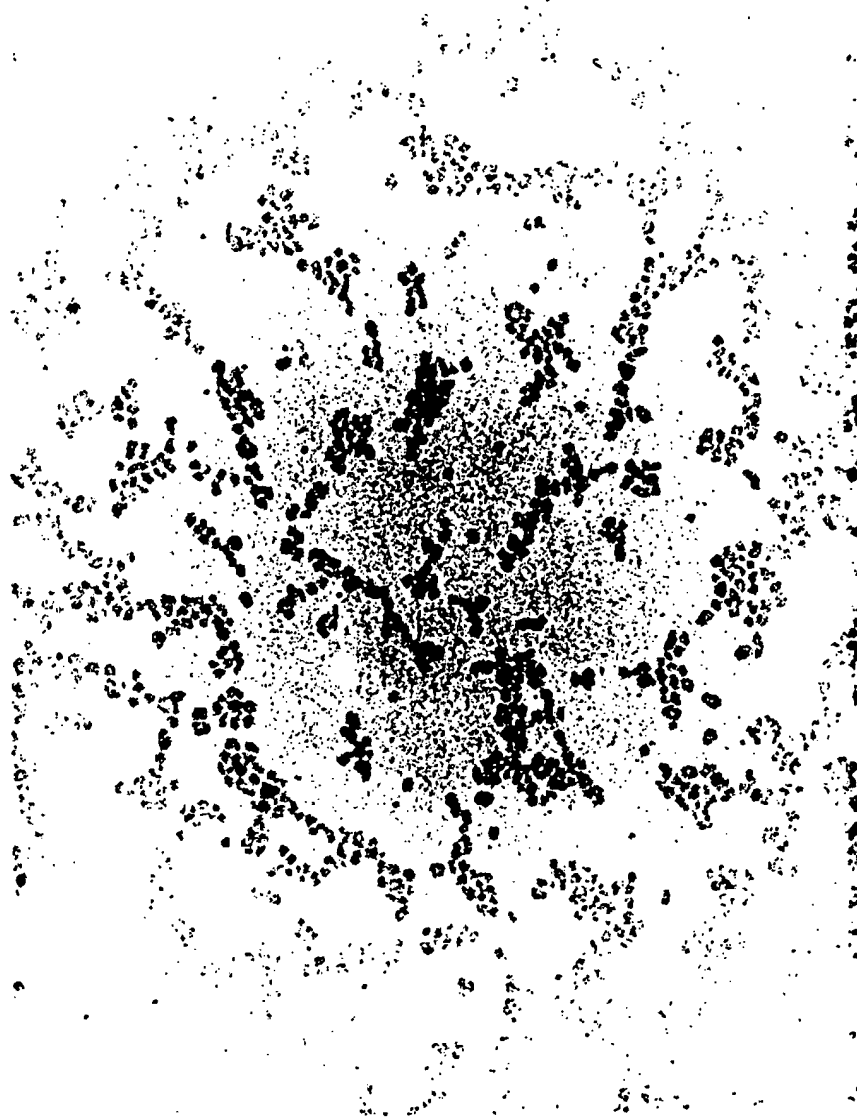
100mμ

【第2図】



100mμ

【第3図】



100mμ

【第4図】



フロントページの続き

(72)発明者 鏡宮 務
千葉県君津郡袖ケ浦町北袖11番1 日産
化学工業株式会社袖ケ浦工場内

(72)発明者 川島 信
千葉県君津郡袖ケ浦町北袖11番1 日産
化学工業株式会社袖ケ浦工場内

(56)参考文献 特開 昭63-285112 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁶, DB名)

C01B 33/148

THIS PAGE BLANK (USPTO)